

1-6-  
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

- **Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

A1

DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 38348

(54)

Filament transmettant la lumière.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.?).

G 02 B 5/14; B 29 D 11/00;

G 02 B 1/04/C 08 F 120/14.

(22)

Date de dépôt .....

21 novembre 1974, à 16 h 21 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 22 novembre 1973, n. 131.390/1973 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 25 du 20-6-1975.

(71)

Déposant : Société dite : MITSUBISHI RAYON CO., LTD., résidant au Japon.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des filaments composites de type gaine-âme, possédant une aptitude améliorée à la transmission de la lumière sur leur longueur, pouvant être utilisés pour former des faisceaux flexibles transmettant la lumière.

5 Comme indiqué dans le brevet britannique n° 1 037 498, on a précédemment réalisé des faisceaux de filaments flexibles transmettant la lumière et les images, constitués de filaments de verre. Cependant, les faisceaux de verre sont lourds, coûteux et peu flexibles. Par conséquent, ces dernières années, on a tenté, entre autres dans le brevet 10 précité, de remplacer les filaments de verre par des filaments de polymère organique synthétique.

Le brevet britannique précité décrit des filaments composites de type gaine-âme, qui sont constitués d'une âme de polystyrène ou d'un polymère de méthacrylate d'alkyle renfermant au moins 70 % en 15 poids de motifs dérivant d'un méthacrylate d'alkyle, les radicaux alkyle renfermant 1 à 6 atomes de carbone et, comme gaine, d'un polymère de méthacrylate d'alkyle renfermant au moins 70 % en poids de motifs dérivant d'un méthacrylate d'alkyle ou d'un polymère fluoré renfermant au moins 30 % en poids de fluor. On indique, dans ce brevet, que les polymères de 20 méthacrylate d'alkyle constituent les matières préférées pour réaliser l'âme des filaments lorsqu'on les utilise de façon générale pour transmettre la lumière, par suite de leur transparence optique élevée, et que les matières préférées pour réaliser les gaines des filaments sont les polymères fluorés renfermant au moins 30 % en poids de fluor. Les filaments 25 composites constituant les modes de réalisation préférés de ce brevet, ont des transmissions de la lumière d'environ 24 à 70 % par mètre de longueur, c'est-à-dire des coefficients d'absorption ( $k$ ), comme défini ci-après, d'environ  $14 \times 10^{-3}$  à  $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

La demanderesse a découvert que les conditions dans 30 lesquelles on prépare un polymère de méthacrylate d'alkyle, utilisé pour réaliser l'âme, ont un effet important sur la transmission de la lumière du filament composite de type gaine-âme. Par exemple, un polyméthacrylate de méthyle préparé selon le procédé de polymérisation en suspension qui est le procédé le plus couramment utilisé dans l'art pour la polymérisation 35 du méthacrylate de méthyle, fournit un filament composite transmettant la lumière ayant un coefficient d'absorption ( $k$ ) d'environ  $6 \times 10^{-3}$  à  $15 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , pour un diamètre de l'âme du filament de 0,5 mm, bien que

cette gamme de coefficients d'absorption puisse être légèrement abaissée si l'on effectue la préparation du filament transmettant la lumière avec un soin scrupuleux. Cependant, un polymère de méthacrylate de méthyle, préparé selon le mode opératoire décrit ci-après, donne des filaments composite transmettant la lumière possédant une transmission de la lumière améliorée.

L'invention a pour objet principal un filament composite de type gaine-âme, transmettant la lumière, possédant une transmission de la lumière améliorée.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit.

Le filament composite de type gaine-âme ayant une transmission de la lumière améliorée, de l'invention, est constitué d'une matière formant l'âme qui est un polymère de méthacrylate de méthyle, renfermant au moins 80 % en poids de motifs dérivant du méthacrylate de méthyle et d'une matière formant la gaine qui est un polymère fluoré renfermant au moins 30 % en poids de fluor et ayant un indice de réfraction d'au plus 1,42, caractérisé en ce que l'on prépare le polymère de méthacrylate de méthyle par polymérisation continue en masse à une température relativement élevée, avec élimination ultérieure des constituants volatils, dans lequel on introduit en continu dans une zone de polymérisation une alimentation monomère renfermant 0,01 à 1,0 mole % d'un thiol et un amorceur radicalaire à une concentration telle que A, qui est la concentration de l'amorceur radicalaire dans l'alimentation monomère exprimée par le nombre de moles de l'amorceur présentes dans 100 g d'alimentation monomère, et B, qui est la demi-vie en heures de l'amorceur radicalaire à la température de polymérisation, satisfassent aux relations suivantes :

$$10 \geq A^{\frac{1}{2}} \times B^{-\frac{1}{2}} \times 10^3 ; \quad 3 \geq A \times B \times 10^5 \quad \text{et}$$

$$30 \quad 2,9 \geq A^{-1}(B + 10,3) \times 10^{-6}$$

le mélange réactionnel de la zone de polymérisation étant agité intimement et maintenu à une température supérieure à 130°C et inférieure à 160°C, la teneur en polymère (exprimée en pourcentage pondéral) du mélange réactionnel étant maintenue pratiquement constante et de façon à satisfaire la relation suivante :

$$50 < \phi < 70 \exp(0,0121T - 1,81)$$

où T représente la température de polymérisation en °C, en effectuant ainsi la polymérisation, en prélevant le mélange réactionnel de la zone de polymérisation en continu, et finalement en éliminant en continu les matières volatiles qui sont essentiellement constituées des monomères n'ayant pas réagi.

En résumé, la caractéristique principale du filament composite transmettant la lumière de l'invention réside dans la matière de l'âme du filament qui est constituée de polymère de méthacrylate de méthyle qu'on prépare selon un procédé spécifique de polymérisation continue en masse, puis d'élimination des constituants volatils, dans lequel on effectue la polymérisation à une température relativement élevée et avec une faible concentration du catalyseur, en utilisant un réacteur à agitation continue et intime, avec une conversion élevée. Ce polymère de méthacrylate de méthyle est caractérisé par le fait qu'il est totalement pur et dépourvu de matières étrangères. Le polymère de méthacrylate de méthyle possède de plus une stabilité thermique améliorée et, par conséquent, n'est pas dégradé ou n'est que peu dégradé lorsqu'on le transforme en filaments par extrusion à l'état fondu. Par conséquent, le filament composite de type gaine-âme dont l'âme est constituée de ce polymère de méthacrylate de méthyle, possède une transmission de la lumière améliorée. Le coefficient d'absorption (k), comme défini ci-après, du filament composite de type gaine-âme est généralement compris dans la gamme de  $1,6 \times 10^{-3}$  à  $6,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour un diamètre du filament de 0,5 mm. Il est en particulier compris dans la gamme de  $1,0 \times 10^{-3}$  à  $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  si les conditions dans lesquelles on prépare la matière de l'âme du filament sont choisies de façon particulièrement appropriée.

On a préparé à ce jour la plupart des polymères de méthacrylate de méthyle selon des techniques de polymérisation en suspension, en émulsion ou en masse, à des températures relativement faibles, c'est-à-dire inférieures à 100°C. Cependant, ces polymères de méthacrylate de méthyle ne conviennent pas par suite de leur médiocre transmission de la lumière. Ceci est dû au fait que ces polymères renferment tout d'abord une quantité non négligeable de matières étrangères, même si l'on réduit autant que possible la quantité des additifs tels que l'agent de dispersion qu'on ajoute au système de polymérisation et que, de plus, ils ont une stabilité thermique qui est médiocre et sont par conséquent dégradés lorsqu'on les extrude à l'état fondu en des filaments, à une température de 200 à 280°C, si bien qu'il s'y forme des produits indésirables de bas poids moléculaires.

Les polymères de méthacrylate de méthyle qu'on utilise comme matière de l'âme des filaments de l'invention sont constitués soit d'un homopolymère de méthacrylate de méthyle, soit d'un copolymère renfermant au moins 80 % en poids, et de préférence au moins 85 % en poids, de motifs méthacrylate de méthyle, et jusqu'à 20 % en poids, de préférence jusqu'à 15 % en poids, de motifs dérivant d'au moins un acrylate d'alkyle ou méthacrylate d'alkyle autre que le méthacrylate de méthyle. Les acrylates d'alkyle qu'on peut utiliser pour former des copolymères avec le méthacrylate de méthyle peuvent être choisis parmi les acrylates d'alkyle dont le fragment alkyle renferme 1 à 18 atomes de carbone, tels que par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'éthyl-2 hexyle, de dodécyle et de stéaryle. Les méthacrylates d'alkyle qu'on peut utiliser dans la copolymérisation avec le méthacrylate de méthyle peuvent être choisis parmi les méthacrylates d'alkyle dont le fragment alkyle renferme 2 à 18 atomes de carbone, tels que les méthacrylates dont le fragment alkyle, autre que le radical méthyle, correspond aux exemples précédemment indiqués relativement aux acrylates d'alkyle. Le radical alkyle des acrylates ou méthacrylates d'alkyle peut éventuellement comporter un substituant hydrocarboné aromatique. On peut citer comme tels radicaux alkyle, le radical benzyle. On préfère entre autres un homopolymère, c'est-à-dire un polyméthacrylate de méthyle et des copolymères de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle choisis parmi les acrylates de méthyle, d'éthyle et de butyle.

Le procédé de préparation du polymère de méthacrylate de méthyle comporte deux stades qui sont un stade de polymérisation et un stade d'élimination des matières volatiles. Dans le stade de polymérisation, on soumet l'alimentation monomère renfermant le méthacrylate de méthyle à une polymérisation continue en masse dans un réacteur ou dans deux réacteurs, ou plus, disposés en série, en utilisant de préférence un réacteur unique, tandis que, dans le stade d'élimination des constituants volatils, on élimine les constituants volatils qui sont essentiellement les monomères n'ayant pas réagi.

Dans le stade de polymérisation, on introduit en continu, dans une zone de polymérisation, une alimentation de méthacrylate de méthyle monomère (qui peut renfermer un ou plusieurs comonomères) renfermant 0,01 à 1,0 mole % d'un thiol et, comme précédemment indiqué, une quantité déterminée d'un amorceur radicalaire.

Il convient de noter que la demi-vie de l'amorceur radicalaire qu'on utilise selon l'invention satisfait aux paramètres précédemment indiqués. En pratique, on peut utiliser, dans le procédé de l'invention, des amorceurs radicalaires ayant une demi-vie à la température réactionnelle d'au moins 0,01 heure, et mieux d'au moins 0,035 heure. On peut citer comme exemples de tels amorceurs radicalaires des peroxydes organiques comme le peroxyde de tert-butyle, le peroxyde de di-cumyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le di-perphtalate de di-tert-butyle, le perbenzoate de di-tert-butyle, le peracétate de tert-butyle et le peroxyde de di-tert-amyle ; et des composés azoïques tels que le diacétate d'azobisisobutanol, l'azo-1,1 biscyclohexanecarbonitrile, le phénylazo-2 diméthyl-2,4 méthoxy-4 valéronitrile et le cyano-2 propylazo-2 formaldéhyde. On peut utiliser ces amorceurs radicalaires seuls ou en combinaisons, bien qu'on préfère utiliser un seul amorceur car la régulation de la polymérisation est compliquée avec deux amorceurs ou plus. Parmi ces amorceurs, on préfère particulièrement le peroxyde de di-tert-butyle.

On doit régler la quantité d'amorceur radicalaire renfermée dans l'alimentation monomère de telle sorte que A, qui est la concentration de l'amorceur radicalaire dans l'alimentation monomère, exprimée en nombre de moles d'amorceur présentes dans 100 g d'alimentation monomère, et B, qui est la demi-vie en heures de l'amorceur radicalaire à la température de polymérisation, satisfassent aux équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 10 &\geq A^{\frac{1}{2}} \times B^{-\frac{1}{2}} \times 10^3 \dots\dots\dots(1) \\
 3 &\geq A \times B \times 10^5 \dots\dots\dots(2) \quad \text{et} \\
 2,5 &\geq A^{-1}(3 + 10,3) \times 10^{-6} \dots\dots\dots(3)
 \end{aligned}$$

La demanderesse a découvert que, lorsque la valeur de  $A^{\frac{1}{2}} \times B^{-\frac{1}{2}} \times 10^3$  est supérieure à 10, le polymère de méthacrylate de méthyle tend à présenter une stabilité thermique moins bonne et fournit un filament composite dont la transmission de la lumière est médiocre. Cette valeur ne doit pas dépasser 10 et, de préférence, 6. La demanderesse a découvert que, si la valeur de  $A \times B \times 10^5$  est supérieure à 3, il se produit une adhésion indésirable du polymère à l'appareil utilisé. On préfère choisir un amorceur approprié et faire en sorte que sa concentration dans l'alimentation monomère donne à  $A \times B \times 10^5$  une valeur ne dépassant pas 2,5.

La demanderesse a de plus découvert que, pour une valeur de  $A^{-1}(B + 10,3) \times 10^{-6}$  supérieure à 2,9, il tend à se produire des sous-produits, en particulier des oligomères. Bien qu'on puisse éliminer une partie importante des oligomères dans le stade ultérieur d'élimination des matières volatiles, on doit, pour supprimer la formation des oligomères, empêcher que cette valeur ne dépasse 2,9 et mieux 2,0.

Comme décrit, on utilise une catégorie limitée d'amorceurs ayant une demi-vie relativement longue. La concentration particulière de l'amorceur dans l'alimentation monomère dépend de l'amorceur particulier et de la température de polymérisation particulière. On doit cependant noter que la concentration de l'amorceur utilisé est extrêmement faible par rapport aux concentrations auxquelles on utilise le même amorceur dans les procédés de l'art antérieur.

La gamme de concentrations de l'amorceur qu'on utilise dans le procédé de l'invention et qui est définie par les relations (1), (2) et (3) est illustrée par la figure 1. Dans la figure 1, les courbes (a), (c) et (b) correspondent respectivement aux équations :

$$10 = A^{\frac{1}{2}} \times B^{-\frac{1}{2}} \times 10^3 \dots\dots\dots (1)$$

$$3 = A \times B \times 10^5 \dots\dots\dots (2) \text{ et}$$

$$2,9 = A^{-1}(B + 10,3) \times 10^{-6} \dots\dots (3)$$

chacune indiquant la concentration critique, définie par chacune des relations, de l'amorceur dans l'alimentation monomère (représentée en ordonnées et exprimée par le nombre de moles de l'amorceur dans 100 g d'alimentation monomère) en fonction de la demi-vie représentée en abscisses, exprimée en heures, de l'amorceur à la température de polymérisation. Ainsi, un point compris dans la zone hachurée de la figure 1 correspond à une combinaison possible d'une concentration de l'amorceur dans l'alimentation monomère et d'une demi-vie de l'amorceur que l'on peut utiliser dans la pratique de l'invention.

On entend par "demi-vie de l'amorceur radicalaire à la température de polymérisation", la demi-vie de l'amorceur dans une solution diluée dans le benzène, maintenue à la température de polymérisation. On peut facilement déterminer cette demi-vie selon les modes



opératoires décrits dans "Modern Plastics", 1959, février, page 144. Par exemple, le peroxyde di-tert-butyle et le peroxyde de di-cumyle ont respectivement des demi-vies de 1,0 et 0,23 heure à 150°C.

La concentration de l'amorceur, définie par les trois relations (1), (2) et (3) précédemment indiquées, est caractérisée par le fait qu'elle est très faible par rapport aux concentrations utilisées dans les techniques classiques pratiques de polymérisation telles que la polymérisation en suspension. Par exemple, lorsqu'on utilise comme amorceur le peroxyde de di-tert-butyle, sa concentration est généralement d'environ 0,001 % en poids.

Comme exemples de thiols appropriés qu'on peut ajouter à une alimentation monomère dans le procédé de l'invention, on peut citer ceux renfermant 3 à 18 atomes de carbone tels que par exemple des thiols aliphatiques primaires comme le propanethiol-1, le butanethiol-1, le pentanethiol-1, le méthyl-3 butanethiol-1, le diméthyl-2,2 propanethiol-1, l'hexanethiol-1, le méthyl-2 pentanethiol-1, l'heptanethiol-1, l'octanethiol-1, le décanethiol-1, le dodécaneethiol-1, le tétradécaneethiol-1, l'hexadécaneethiol-1 et l'octadécaneethiol-1 ; des thiols aliphatiques secondaires tels que le propanethiol-2, le butanethiol-2, le pentanethiol-2, l'hexanethiol-2, l'heptanethiol-2, l'octanethiol-2, le nonanethiol-2, et le décanethiol-2 ; des thiols aliphatiques tertiaires tels que le méthyl-2 propanethiol, le tert-butylmercaptan, le tert-heptylmercaptan, le tert-octylmercaptan, le tert-nonylmercaptan et le tert-dodécylmercaptan ; et des thiols aromatiques tels que le benzèneethiol, le tert-butyl-4 o-thiocrésol et le tert-butyl-4 thiophénol. On peut utiliser ces thiols séparément ou en combinaison. Parmi ces thiols, on préfère le méthyl-2 propanethiol, le butanethiol-1, l'octanethiol-1 et le dodécaneethiol-1.

On utilise les thiols à raison de 0,01 à 1,0 mole % par rapport à l'alimentation monomère. Pour des concentrations inférieures à 0,01 mole%, la vitesse de polymérisation tend à s'accroître anormalement et la régulation de la réaction devient souvent difficile. Par conséquent, il est difficile d'obtenir des produits dont les propriétés ne varient pas et ayant une bonne aptitude à former des filaments. Au contraire, lorsqu'on utilise un excès important de thiol, on obtient un polymère dont le degré de polymérisation est réduit, qui forme des filaments ayant des propriétés mécaniques médiocres. Les concentrations préférées des thiols

dépendent des thiols particuliers utilisés. Par exemple, dans le cas du dodécane-thiol, on préfère une concentration de 0,1 à 0,2 mole % et dans le cas du méthyl-2 propanethiol-2, une concentration de 0,2 à 0,45 mole %.

Dans la zone de polymérisation, on doit agiter soigneusement et maintenir à une température supérieure à 130°C et inférieure à 160°C le mélange réactionnel à polymériser auquel on ajoute en continu l'alimentation monomère à un débit constant déterminé. Lorsque la température du mélange réactionnel (qu'on appelle ci-après température de polymérisation) est nettement inférieure à 130°C, il devient difficile d'assurer un mélange et un transfert de chaleur uniformes, par suite de la viscosité élevée du mélange réactionnel en cours de polymérisation, et par conséquent, il est difficile de régler la polymérisation et d'élever la conversion. Lorsque la température de polymérisation s'élève, la fluidité du mélange réactionnel augmente, mais on constate une tendance à la formation de sous-produits et à une réduction de la résistance à la chaleur. Pour ces raisons, on choisit la température de polymérisation dans la gamme de 130 à 160°C et, mieux, de 140 à 160°C.

Comme il se forme de la chaleur dans le mélange réactionnel par suite de la réaction exothermique et de l'agitation énergétique, on doit généralement éliminer de la chaleur pour maintenir le mélange réactionnel à la température choisie à l'avance. Dans certains cas, on peut chauffer le mélange réactionnel. On peut effectuer cette régulation de la température selon l'une quelconque des techniques connues, telles que la circulation d'un milieu de transfert de chaleur à travers une enveloppe, un tube d'aspiration ou un serpentín, l'introduction d'une alimentation monomère refroidie et le refroidissement par reflux.

Lorsque la conversion dépasse la valeur critique  $70 \exp(0,0121T - 1,81)$  définie par la relation (4), le mélange uniforme et le transfert de chaleur nécessaire deviennent difficiles à assurer. Au contraire, une conversion de 50 % ou moins rend difficile l'utilisation complète de l'accroissement rapide de la vitesse réactionnelle, par suite de l'effet de gel, et conduit à des produits renfermant une proportion prépondérante de monomères n'ayant pas réagi, ce qui accroît le coût de la volatilisation. En général, on préfère maintenir  $\phi$  à une valeur inférieure de plusieurs % à la valeur critique supérieure. Des valeurs critiques supérieures sont par exemple 62,4 % à 140°C, 70,3 % à 150°C et 79,6 % à 160°C.

Le réacteur qu'on peut utiliser pour la polymérisation peut être un réacteur muni d'un agitateur approprié au mélange des matières fortement visqueuses. A ce propos, on ne peut pas utiliser, dans la pratique de l'invention, un réacteur de polymérisation à écoulement en bloc dans lequel on introduit un monomère à une extrémité, en le faisant avancer lentement vers l'autre extrémité où l'on prélève une masse polymérisée, en mélangeant un liquide réagissant dans des directions perpendiculaires à l'axe du réacteur, mais non parallèlement à cet axe. De tels réacteurs de polymérisation ne convenant pas dans l'invention sont par exemple l'extrudeuse à vis, décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 234 303, le réacteur allongé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 637 545, la tour décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 252 950 et d'autres réacteurs de polymérisation à tubulures ou canalisations.

Dans le stade d'élimination des matières volatiles, on chauffe généralement à des températures d'environ 200°C à environ 290°C sous pression réduite, le mélange de polymérisation ayant la teneur en polymère indiquée qu'on évacue en continu du réacteur de polymérisation, pour en éliminer la majeure partie des constituants volatils qui sont essentiellement les monomères n'ayant pas réagi. La teneur en monomères résiduels du produit final est généralement de 1 % en poids ou moins, et de préférence de 0,3 % en poids ou moins. On peut récupérer les monomères n'ayant pas réagi que l'on a séparés et les réutiliser.

Les appareils qu'on peut utiliser pour éliminer les matières volatiles correspondent de façon générale aux appareils qu'on appelle extrudeuse à évent ou extrudeuse à élimination des constituants volatils. Parmi ces appareils figurent par exemple ceux décrits dans "Modern Plastics Encyclopaedia" vol. 45 (octobre 1968), vol. 46 (octobre 1969), publié par McGraw-Hill Publishing Co.; et les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2 434 707, 2 736 058, 2 753 595 et 2 774 105.

On extrude à l'état fondu à travers un orifice approprié le polymère obtenu dont on a éliminé les matières volatiles pour le façonner de façon appropriée, par exemple en granulés.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, faite en regard des dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est un graphique de la relation entre la concentration de l'amorceur et sa demi-vie, comme précédemment indiqué ;

- la figure 2 représente schématiquement l'appareil utilisé pour réaliser la matière de l'âme du filament ;

5 - la figure 3 est un graphique illustrant la résistance à la dégradation thermique de (d) le polymère de méthacrylate de méthyle utilisé comme matière de l'âme selon l'invention et (e) une matière de l'art antérieur, l'échelle des ordonnées correspondant au pourcentage pondéral de méthacrylate de méthyle dans le polymère et l'échelle des  
10 abscisses correspondant à la température en °C du corps de la machine à mouler par injection ;

- les figures 4 et 5 illustrent des filières d'extrusion du filament composite de type gaine-âme ;

15 - la figure 6 illustre une filière d'extrusion de l'âme du filament ;

- la figure 7 illustre un appareil pour revêtir l'âme du filament d'une solution de la matière constituant la gaine du filament, et

20 - les figures 8a et 8b sont des coupes du filament composite de type gaine-âme.

Un appareil typique qu'on utilise de préférence pour réaliser les polymères de méthacrylate de méthyle est illustré par la figure 2. Comme le montre cette figure, une alimentation monomère contenue dans le réservoir 1 est conduite par les canalisations 2 et 5 et la  
25 pompe 3 dans un échangeur de chaleur 6. L'échangeur de chaleur 6 est un récipient fermé muni d'une enveloppe extérieure de refroidissement avec un serpentín et un agitateur à pales. L'alimentation monomère, qui a été conditionnée dans l'échangeur de chaleur 6, est introduite dans le réacteur 8 par la canalisation 7. Le réacteur 8 est muni d'un agita-  
30 teur 9 constitué d'une bande en spirale et d'une enveloppe 10 à travers laquelle le milieu de transfert de chaleur s'écoule d'une entrée 11 à une sortie 12 en maintenant le mélange réactionnel du réacteur à une température déterminée à l'avance. Le mélange réactionnel quitte le réacteur 8 par la canalisation 13 et est conduit par une pompe 14 et une  
35 canalisation 15 dans un dispositif 16 d'élimination des matières volatiles comportant une vis 18, un évent 19, un dispositif de chauffage ou de refroidissement 20 et un système 21 permettant éventuellement l'introduction d'additifs. Le polymère, séparé des constituants volatils, est extrudé par

la vis 18, à travers la filière sous forme d'un cordon 17. Les constituants volatils, qui sont essentiellement les monomères n'ayant pas réagi, sont séparés du polymère par suite de l'abaissement de la pression qu'on exerce par l'évent 19 et sont récupérés.

5 Si on le désire, on peut incorporer, au polymère de méthacrylate de méthyle, les additifs suivants seuls ou en combinaisons, en une quantité telle que la transmission de la lumière du filament du polymère de méthacrylate de méthyle obtenu n'en soit pas réduite de façon appréciable. Parmi les additifs qu'on peut utiliser figurent  
10 des plastifiants ou lubrifiants tels que l'alcool stéarylique et des agents absorbant les ultraviolets tels que le "Tinnvin P" (dénomination commerciale, fourni par Ciba-Geigy A.G). On peut incorporer ces additifs dans les stades de polymérisation ou d'élimination des matières volatiles, ou après le stade d'élimination des matières volatiles. Dans la plupart  
15 des cas, on préfère incorporer ces additifs après le stade de polymérisation.

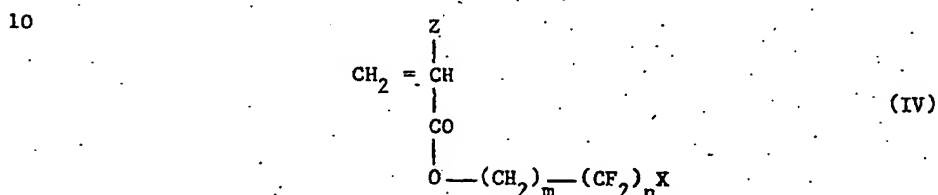
Le polymère de méthacrylate de méthyle, préparé selon le procédé précédemment indiqué, possède une pureté, une homogénéité et une stabilité thermique supérieures à celles des polymères classiques  
20 de méthacrylate de méthyle.

La figure 3 illustre la résistance à la dégradation thermique du polymère de méthacrylate de méthyle utilisé dans l'invention (d) par rapport à un polymère de méthacrylate de méthyle classique (e) préparé par polymérisation en suspension. Les deux polymères renferment  
25 95 % en poids de méthacrylate de méthyle et 5 % en poids d'acrylate de méthyle. On moule chacun des polymères avec une machine de moulage par injection ayant un cycle de 60 s, et on mesure la quantité de méthacrylate de méthyle produite par dégradation thermique du polymère pendant le moulage par injection. Dans la figure 3, les valeurs en  
30 abscisses sont la température du cylindre de la machine à mouler par injection et les valeurs en ordonnées sont la quantité de méthacrylate de méthyle contenue dans le polymère de méthacrylate de méthyle moulé, exprimée en pourcentage pondéral par rapport au polymère.

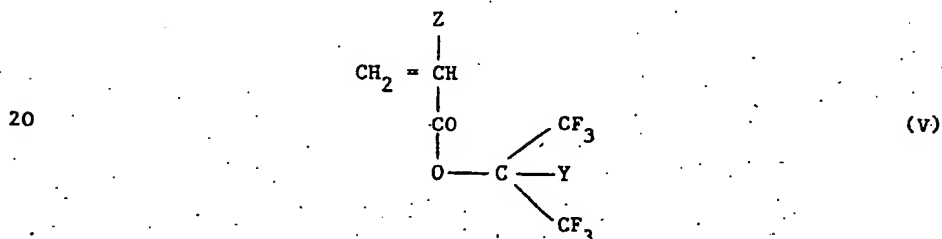
Le polymère de méthacrylate de méthyle de plus est  
35 caractérisé par le fait que sa distribution du poids moléculaire est plus étroite que celle des polymères classiques de méthacrylate de méthyle. De plus, dans le cas du copolymère, le rapport des monomères est constant dans la totalité du copolymère, ce qui améliore la transmission de la lumière.

La matière constituant la gaine du filament composite transmettant la lumière de l'invention doit avoir un indice de réfraction d'au plus 1,42 pour empêcher, autant que possible, la diminution de la transmission lumineuse de l'âme.

5 Cette matière de la gaine est un polymère fluoré renfermant au moins 30 % en poids de fluor tel que par exemple les homopolymères et copolymères de fluorure de vinylidène, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoroéthylène et des esters fluorés d'acide acrylique ou méthacrylique, correspondant à la formule générale (IV) :



15 où X représente un atome d'hydrogène ou un radical fluoro ou chloro, n est un nombre entier de 1 à 10, m est un nombre entier de 1 à 5 et Z représente un radical méthyle ou un atome d'hydrogène, ou de formule générale (V) :



où Y représente un radical trifluorométhyle ou un atome d'hydrogène et Z a la même définition que précédemment.

25 On peut citer comme exemples de tels polymères fluorés qu'on utilise de préférence dans l'invention, le poly(méthacrylate de trifluoro-2,2,2 éthyle), un copolymère d'au moins 50 moles % de méthacrylate de trifluoro-2,2,2 éthyle et d'au plus 50 moles % de méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle ou de méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle, un poly(méthacrylate d'hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propyle), un

copolymère d'au moins 50 moles % de méthacrylate d'hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propyle et d'au plus 50 moles % de méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle ou de méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle, un poly(méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle), un copolymère d'au moins 50 moles % de méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle et d'au plus 50 moles % de méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle et un copolymère de 60 à 80 moles % de fluorure de vinylidène et de 20 à 40 moles % de tétrafluoroéthylène.

La façon dont on prépare la matière de la gaine du filament n'a pas d'importance stricte car la transmission lumineuse du filament composite transmettant la lumière obtenu dépend moins du mode de préparation particulier de cette matière qu'elle ne dépend du mode de préparation de la matière constituant l'âme du filament. On peut préparer la matière constituant la gaine du filament selon tout procédé connu quelconque, tel que ceux décrits dans la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne soumise à l'inspection publique à condition qu'on veille à empêcher l'incorporation des matières étrangères à la matière constituant la gaine.

Le procédé de préparation du filament composite de type gaine-âme de l'invention, à partir des matières constituant l'âme et la gaine, comme précédemment indiqué, n'a pas d'importance stricte et on peut utiliser tout procédé connu. Les procédés de préparation du filament composite peuvent, de façon générale, être divisés en deux types.

Dans un type de préparation, on utilise la filière illustrée par les figures 4 et 5 en extrudant le polymère de méthacrylate de méthyle, sous forme d'une âme A entourée de façon concentrique par le polymère fluoré formant la gaine B. Le filament composite extrudé a la structure illustrée par les figures 8a et 8b comportant une âme 22 et une gaine 23. Il n'est pas toujours nécessaire d'introduire les matières constituant l'âme et la gaine du filament sous forme de granulés, et on peut également les introduire sous d'autres formes telles qu'une poudre finement divisée, dans un appareil d'extrusion muni de la filière précédemment indiquée. On peut également introduire directement dans l'appareil d'extrusion, sans le granuler, le polymère de méthacrylate de méthyle obtenu en continu sous forme d'un cordon, après polymérisation en masse et élimination des matières volatiles, comme précédemment décrit en détail.

La température à laquelle on extrude l'âme et la gaine du filament à travers la filière varie selon les matières particulières utilisées pour réaliser la gaine et l'âme et elle est généralement comprise dans la gamme de 180 à 280°C, de préférence de 200 à 265°C.

Les viscosités à l'état fondu des matières constituant la gaine et l'âme doivent être aussi voisines que possible pour qu'on obtienne un filament composite d'uniformité améliorée. On peut modifier la viscosité à l'état fondu en choisissant de façon appropriée le poids moléculaire des ma-

5 tières constituant la gaine ou l'âme en modifiant la quantité de comonomère.

On peut orienter les molécules du filament composite extrudé pour accroître sa flexibilité. On peut réaliser cette orientation en étirant le filament, généralement à 1,3 à 2,5 fois sa longueur d'origine dans un stade suivant l'extrusion.

10 L'autre type de procédé de préparation du filament composite consiste à utiliser une filière extrudant un filament non composite constituant l'âme, comme illustré par la figure 6, et à revêtir ce filament non composite de la matière constituant la gaine en utilisant l'appareil de revêtement illustré par la figure 7. Dans ce type de procédé,  
15 on extrude le polymère de méthacrylate de méthyle seul, à travers la filière illustrée par la figure 6 et on le refroidit en formant un filament non composite. On revêt le filament non composite éventuellement après l'avoir étiré, avec une solution du polymère fluoré, puis on sèche. Comme le montre la figure 7, le filament 22 de la matière de l'âme traverse un  
20 bain 25 d'une solution concentrée de la matière de la gaine du filament et sort par une filière 24. Le filament revêtu 26 est alors chauffé à une température déterminée à l'avance pour éliminer le solvant de la couche de revêtement constituée de la matière formant la gaine.

On préfère utiliser, pour la préparation de la solution  
25 de la matière constituant la gaine du filament, des solvants capables de dissoudre la matière de la gaine, mais non la matière de l'âme. Cependant, on peut utiliser des solvants capables de dissoudre la matière de l'âme du filament à condition que la solution de la matière constituant la gaine du filament soit très concentrée, car l'âme n'est influencée que de façon  
30 négligeable par une solution très concentrée de la matière constituant la gaine. Les solvants préférés dépendent de la matière particulière constituant la gaine du filament qu'on utilise, mais sont généralement des hydrocarbures halogénés, tels que le trifluoro-1,1,2 trichloro-1,2,2 éthane ; des cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone et la méthyl-  
35 butylcétone, des amides tels que le diméthylformamide et le diméthylacétamide ; des esters de l'acide acétique tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle et l'acétate de butyle ; et les esters fluorés



d'acide acrylique ou méthacrylique correspondant aux formules générales (IV) ou (V), précédemment indiquées, qui sont les monomères utilisés dans la polymérisation de la matière constituant la gaine du filament. On préfère particulièrement par exemple les hydrocarbures halogénés et l'acétate d'éthyle dans le cas où la matière constituant la gaine du filament est constituée d'esters fluorés d'acide méthacrylique et l'acétate d'éthyle dans le cas où la matière de la gaine du filament est constituée d'un copolymère de fluorure de vinylidène. De façon générale, la concentration de la matière constituant la gaine du filament dans la solution, peut varier dans la gamme de 10 à 60 % en poids, et de préférence dans la gamme de 20 à 50 % en poids.

Pendant la totalité des opérations de préparation des matières constituant la gaine et l'âme du filament et du filament composite à partir de ces matières, on doit prendre soin d'empêcher ou d'éviter l'incorporation de poussières fines, de gaz tels que l'air, d'eau absorbée et d'autres matières étrangères dans les matières, ainsi que la formation de produits de dégradation thermique tels que des coagulats de bas poids moléculaire ou des produits carbonisés. Ces matières étrangères et ces produits de dégradation thermique diminuent les qualités optiques du filament composite.

Le procédé de préparation du polymère de méthacrylate de méthyle constituant la matière de l'âme selon l'invention présente l'avantage de fournir un polymère ayant une stabilité thermique et une pureté améliorées qui ne renferme que peu ou pas de matières étrangères.

Lorsqu'on introduit immédiatement et directement le polymère de méthacrylate de méthyle fondu après le stade d'élimination des constituants volatils, sans le façonner en granules ou autres, dans l'appareil de filage pour réaliser l'extrusion à l'état fondu du filament composite, on peut réduire encore l'incorporation des matières étrangères et la formation de produits de dégradation thermique. Ce système continu de polymérisation et de filage présente également l'avantage d'entraîner une économie de chaleur.

Dans un mode de réalisation préféré de l'appareil utilisé pour un tel système de polymérisation et de filage en continu, on peut disposer, immédiatement en amont de la filière de l'appareil de filage du filament composite, une petite canalisation à travers laquelle une

partie de chacun des polymères fondus peut être évacuée. Cette canalisation permet l'évacuation du surplus des polymères fondus de l'appareil de filage lorsque le débit des polymères fondus varie, et par conséquent permet de maintenir constante la vitesse d'extrusion du polymère. De plus, cette canalisation permet d'évacuer les petites particules étrangères qui peuvent demeurer dans l'espace mort de l'appareil de filage, en améliorant ainsi la transmission de la lumière du filament composite.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids, sauf indications contraires.

Le coefficient d'absorption ( $k$ ) qui est un standard d'évaluation de la transmission de la lumière, a été déterminé selon un mode opératoire semblable à celui décrit dans le brevet britannique n° 1 037 498. Pour cela, on utilise une ampoule lumineuse classique au tungstène comme source lumineuse blanche standard en focalisant la lumière à une extrémité d'un groupe de fibres longues d'environ 2 m. On mesure l'intensité de la lumière transmise en utilisant une cellule photo-électrique dont la sensibilité maximale à la lumière correspond à une longueur d'ondes d'environ 540 nm, disposée dans une sphère d'intégration. On diminue la longueur des fibres d'environ 20 cm et on mesure à nouveau la lumière transmise. En répétant cette opération de diminution de la longueur des fibres et en mesurant à chaque fois l'intensité de la lumière transmise, on réalise un graphique du logarithme de l'intensité en fonction de la longueur dont la pente constitue le coefficient d'absorption ( $k$ ). Ce coefficient d'absorption ( $k$ ) est représenté par la formule :

$$I = I_0 e^{-kl}$$

où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités de la lumière transmise et de la lumière incidente,  $e$  est la base des logarithmes naturels et  $l$  est la longueur des fibres en cm.

#### Exemple 1.-

En utilisant un système illustré par la figure 2, on prépare de la façon suivante un copolymère de méthacrylate de méthyle

destiné à être utilisé comme composant de l'âme d'un filament composite. L'appareil utilisé est constitué d'un réacteur de polymérisation ayant une capacité de 300 ml, d'un dispositif d'élimination des matières volatiles qui est une extrudeuse à vis jumelées, chacune des vis ayant  
5 un diamètre intérieur de 90 mm et une longueur de 1200 mm avec un évent long de 600 mm.

On prépare à l'abri du contact de l'air une alimentation monomère constituée essentiellement de 87 parties de méthacrylate de méthyle, 13 parties d'acrylate de méthyle, 0,23 partie d'octanéthiol et  
10 0,0017 partie (c'est-à-dire  $0,113 \times 10^{-4}$  mole de l'amorceur/100 g de l'alimentation monomère) de peroxyde de di-tert-butyle (ayant une demi-vie d'une heure à 150°C), on conditionne cette alimentation à 30°C dans un échangeur de chaleur et on l'introduit en continu dans un réacteur à un débit de 15 l/h. On règle avec de l'azote la pression interne  
15 du réacteur à 8 bars manométriques. On règle la température de polymérisation à 150°C. Après 7,8 h on élève le débit d'alimentation à 25 l/h et le fonctionnement stationnaire s'établit. On mélange soigneusement dans le réacteur les constituants réagissants en utilisant un agitateur tournant à 90 tr/mn. En régime stationnaire, la durée de  
20 séjour dans le réacteur est de 4,7 h, et le mélange réactionnel, immédiatement après avoir quitté le réacteur, renferme 64 % en poids de polymère (par chromatographie gazeuse). Les températures de l'évent, de la portion d'extrusion et de la filière de l'extrudeuse sont respectivement de 250, 230 et 225°C. On maintient la pression absolue de l'évent au voi-  
25 sinage de 9 mmHg. On extrude le polymère sous forme de cordons à travers une filière comportant 4 orifices circulaires ayant un diamètre de 3,18 mm, on refroidit par de l'eau et on découpe en granules. Les pourcentages de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de méthyle résiduels de la matière polymérisée ainsi obtenue, déterminés par chromatographie gazeuse, sont  
30 inférieurs à 0,05 %.

On sèche les granules à 90°C sous une pression absolue de  $10^{-1}$  mmHg pour abaisser la teneur en eau à une valeur inférieure à 0,1 %. En utilisant la filière illustrée par la figure 4, on extrude  
35 les granules de copolymère de méthacrylate de méthyle séchés sous forme d'une âme entourée d'une gaine de poly(méthacrylate de trifluoro-2,2,2 éthyle) ayant un indice de réfraction de 1,41. On maintient la température de la filière à 225°C. Les débits d'extrusion des deux polymères sont

tels que le rapport pondéral de l'âme à la gaine soit d'environ 82/18 et que le débit total d'extrusion soit de 10 g/mn. On enroule le filament composite extrudé à la vitesse de 50 m/mn.

Ce filament composite de type gaine-âme a un coefficient d'absorption (k) de  $4,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  et une transmission de la lumière d'environ 66 % au mètre.

#### Exemple 2.-

On reprend le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en préparant des granulés de copolymère de méthacrylate de méthyle avec une alimentation monomère constituée essentiellement de 98 parties de méthacrylate de méthyle, 2 parties d'acrylate de méthyle, 0,29 partie de méthyl-2 propanethiol-2 et 0,0017 partie (c'est-à-dire  $0,116 \times 10^{-4}$  mole d'amorceur/100 g d'alimentation monomère) de peroxyde de di-tert-butyle (ayant une demi-vie de 0,55 heure à 155°C) en utilisant une température de polymérisation de 155°C, une durée de séjour de 4,1 h, avec une conversion de 65 %. Les températures de l'évent, de la portion d'extrusion et de la filière de l'extrudeuse sont respectivement de 260, 240 et 235°C.

En utilisant la filière illustrée par la figure 6, on extrude en filaments les granulés de copolymère de méthacrylate de méthyle, à un débit de 10 g/mn, à la température de 255°C. On enroule les filaments extrudés à la vitesse de 50 m/mn. Les filaments ont un diamètre moyen de 0,5 mm.

En utilisant l'appareil illustré par la figure 7, on revêt le filament de copolymère de méthacrylate de méthyle d'une solution dans l'acétone d'un copolymère de 60 moles % de méthacrylate d'hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propyle et de 40 moles % de méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle. L'épaisseur de la gaine du filament composite obtenu est d'environ 10 µ.

Le filament composite a un coefficient d'absorption (k) de  $3,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

#### Exemple 3.-

En utilisant la filière illustrée par la figure 5, on extrude les granulés de copolymère de méthacrylate de méthyle préparés dans l'exemple 2 sous forme d'une âme entourée d'un copolymère constitué de 70 moles % de fluorure de vinylidène et 30 moles % de tétrafluoroéthylène en constituant une gaine ayant un indice de réfraction de 1,40. On maintient la température de la filière à 257°C. Les débits d'extrusion

des deux polymères sont tels que le rapport pondéral de l'âme à la gaine soit de 87/13 et que le débit total d'extrusion soit de 10 g/mn. On enroule le filament composite extrudé à la vitesse de 50 m/mn.

- Ce filament composite de type gaine-âme a un diamètre
5. d'environ 0,5 mm et possède un coefficient d'absorption (k) de  $3,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La transmission de la lumière est uniforme sur la longueur du filament. Il convient de noter que le filament composite présente cette amélioration de la transmission de la lumière bien qu'on l'ait extrudé à une température élevée de 257°C. Ceci semble dû au fait que le copolymère de méthacrylate de méthyle possède une stabilité thermique améliorée.

Exemple comparatif 1.-

- En utilisant une extrudeuse à vis jumelée (comportant deux vis dont les axes sont écartés de 79,4 mm, chaque vis ayant un diamètre de 216 mm et une longueur de 1200 mm) comme réacteur de polymé-
- 15 risation, on polymérise en continu une alimentation monomère renfermant 100 parties de méthacrylate de méthyle, 0,225 partie de peroxyde de di-tert-butyle ayant une demi-vie de 0,49 h à 157°C (c'est-à-dire  $15,4 \times 10^{-4}$  mole d'amorceur/100 g d'alimentation monomère) et 0,35 partie de dodécane-thiol. On introduit l'alimentation monomère dans la trémie
- 20 de l'extrudeuse à un débit de 82 g/mn, et le mélange réactionnel quittant l'extrudeuse passe en continu dans un dispositif d'élimination des matières volatiles. La température de l'extrudeuse est de 157°C, la durée de séjour dans l'extrudeuse de 25 mn, et la conversion lors de l'extrusion est de 93 %. La température du dispositif d'élimination des matières
- 25 volatiles est de 260°C. On refroidit et granule le polymère quittant le dispositif d'élimination de la matière volatile. Le pourcentage de méthacrylate de méthyle résiduel des granulés atteint 1,4 %. Il semble qu'on puisse attribuer, au moins en partie, cette teneur élevée en méthacrylate de méthyle résiduel à la décomposition thermique du polymère dans le
- 30 dispositif d'élimination des matières volatiles.

- En reprenant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on extrude les granulés de polyméthacrylate de méthyle sous forme d'une âme entourée d'une gaine de poly(méthacrylate de trifluoro-1,1,1 éthyle) semblable à celui utilisé dans l'exemple 1, en maintenant la température
- 35 de la filière à 245°C et en maintenant les débits d'extrusion des deux polymères de telle sorte que le rapport pondéral de l'âme à la gaine soit d'environ 8:2, les autres conditions demeurant pratiquement identiques.

Le filament composite de type gaine-âme ainsi obtenu a un diamètre de 0,5 mm et présente un coefficient d'absorption (k) de la lumière de  $13 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Il semble que cette transmission médiocre de la lumière du filament composite puisse être attribuée au manque d'homogénéité du polyméthacrylate de méthyle et à la présence de méthacrylate de méthyle monomère produit par décomposition thermique du polyméthacrylate de méthyle.

#### Exemple comparatif 2.-

Cet exemple illustre l'utilisation comme âme d'un polymère de méthacrylate de méthyle préparé selon un procédé classique de polymérisation en suspension.

On maintient à 80°C pendant 3 h, pour préparer un polyméthacrylate de méthyle, un mélange de 100 parties de méthacrylate de méthyle, 200 parties d'eau, 0,3 partie de dodécane-thiol, 0,1 partie d'azobisisobutyronitrile et 0,05 partie d'alcool polyvinylique (comme agent de dispersion). On lave soigneusement le polyméthacrylate de méthyle, puis on le sèche. On fait passer le polymère séché dans une extrudeuse éliminant les matières volatiles. On refroidit et granule le polymère quittant l'extrudeuse. Le pourcentage de méthacrylate de méthyle résiduel dans les granulés est de 0,09 %.

En utilisant la filière illustrée par la figure 4, on extrude le polyméthacrylate de méthyle ci-dessus sous forme d'une âme entourée d'une gaine d'un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène semblable à celui utilisé dans l'exemple 3. Les conditions d'extrusion demeurent pratiquement les mêmes que dans l'exemple 3.

Le filament composite ainsi obtenu a un diamètre de 0,5 mm et possède un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  à  $15 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La transmission de la lumière se révèle être irrégulière sur la longueur du filament. Il semble que cette transmission médiocre de la lumière puisse être attribuée à l'incorporation inévitable de matières étrangères dans le polymère dans les opérations allant de la polymérisation à la granulation, ou à la présence de l'additif de faible poids moléculaire dans le système de polymérisation ou à des produits de décomposition thermique formés de façon inévitable lors de l'extrusion du filament.

#### Exemple 4.-

On prépare un copolymère de méthacrylate de méthyle en reprenant le mode opératoire décrit dans l'exemple 2, puis on le fait

passer à travers une extrudeuse éliminant les matières volatiles, semblable à celle utilisée dans l'exemple 2, si ce n'est qu'elle comporte deux filières. L'une des deux filières (A) permet de former un cordon non composite et l'autre filière (B) a la structure illustrée par la figure 5. On divise le courant de copolymère de méthacrylate de méthyle fondu en deux dans l'extrudeuse éliminant les matières volatiles. On extrude un des courants à travers la filière (A) en obtenant un cordon non composite, qu'on refroidit puis qu'on découpe en granulés. On extrude l'autre courant à travers la filière (B) sous forme d'une âme entourée d'une enveloppe formée à partir d'un copolymère fondu de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène, semblable à celui utilisé dans l'exemple 3, ce dernier courant de copolymère fondu étant apporté par une autre extrudeuse disposée en parallèle avec l'extrudeuse éliminant les matières volatiles précédemment indiquée. Les débits d'extrusion des deux polymères sont tels que le rapport pondéral de l'âme à la gaine soit d'environ 90:10 et que le débit total de l'âme et de la gaine soit de 10 g/mn. On maintient la température de la filière (B) à 260°C. On enroule le filament composite extrudé à la vitesse de 25 m/mn. On étire ensuite le filament à deux fois sa longueur d'origine pour améliorer la résistance mécanique de ce filament.

Les filaments composites ainsi obtenus ont un diamètre de 0,5 mm et possèdent un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $1,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La transmission de la lumière se révèle pratiquement uniforme sur la longueur de chaque filament et d'un filament à l'autre, c'est-à-dire que le coefficient d'absorption (k) est compris dans la gamme de  $1,7 \times 10^{-3} \pm 0,0005 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Exemple 5.-

On prépare un copolymère fondu de méthacrylate de méthyle en reprenant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, en utilisant une alimentation monomère constituée essentiellement de 87 parties de méthacrylate de méthyle, 13 parties d'acrylate d'éthyle, 0,0017 partie de peroxyde de di-tert-butyle, et 0,23 partie d'octanethiol.

On fait passer le copolymère fondu de méthacrylate de méthyle à travers une extrudeuse semblable à celle utilisée dans l'exemple 4. On extrude une partie du courant de copolymère de méthacrylate de méthyle fondu sous forme d'un filament non composite, en extrudant l'autre partie sous forme d'une âme entourée d'une gaine préparée à partir d'un courant

de copolymère fondu, constitué essentiellement de 60 moles % de méthacrylate de trifluoro-2,2,2 éthyle et de 40 moles % de méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle ayant un indice de réfraction de 1,40. Les débits d'extrusion des deux polymères formant le filament composite de type gaine-âme sont tels que le rapport pondéral de l'âme à la gaine soit d'environ 80/20 et que le débit total de l'âme et de la gaine soit de 5 g/mn. On maintient la température de la filière du filament composite à 210°C. On enroule le filament composite extrudé à la vitesse de 80 m/mn.

Le filament composite ainsi obtenu a un diamètre d'environ 0,25 mm (l'âme du filament a un diamètre d'environ 0,23 mm) et présente un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $2,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La transmission de la lumière de ce filament composite est d'environ 80 % par mètre et est pratiquement uniforme sur la longueur du filament.

Exemple 6.-

On prépare un polymère de méthacrylate de méthyle fondu, en reprenant le mode opératoire décrit dans l'exemple 2, en utilisant une alimentation monomère constituée essentiellement de 100 parties de méthacrylate de méthyle, 0,29 partie de méthyl-2 propanethiol-2 et 0,0017 partie de peroxyde de di-tert-butyle.

On fait passer le méthacrylate de méthyle fondu à travers une extrudeuse semblable à celle utilisée dans l'exemple 2 et munie d'une filière semblable à celle illustrée par la figure 6, ayant un orifice de 2,5 mm de diamètre. Le débit d'extrusion est de 5 g/mn. On règle la vitesse d'enroulement du filament extrudé de telle sorte que le filament enroulé ait un diamètre de 1,3 mm. On étire alors le filament à 1,8 fois sa longueur d'origine et, en utilisant l'appareil illustré par la figure 7, on le revêt d'une solution à 33 % dans l'acétate d'éthyle d'un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène, semblable à celui utilisé dans l'exemple 3. Le filament ainsi traité a un diamètre d'environ 1 mm et présente un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La transmission de la lumière de ce filament est d'environ 88 % au mètre.

On répète le mode opératoire ci-dessus en modifiant la vitesse d'enroulement du filament de polyméthacrylate de méthyle extrudé de telle sorte que le filament enroulé ait un diamètre de 0,65 mm, les autres conditions demeurant pratiquement les mêmes. Le filament composite



obtenu a un diamètre de 0,5 mm et possède un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La transmission de la lumière de ce filament est d'environ 85 % au mètre.

Exemple 7.-

5 En reprenant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on prépare un copolymère fondu de méthacrylate de méthyle en utilisant une alimentation monomère constituée essentiellement de 93,5 parties de méthacrylate de méthyle, 6,5 parties d'acrylate de méthyle, 0,0017 partie de peroxyde de di-tert-butyle et 0,21 partie d'octanethiol, les  
10 autres conditions demeurant pratiquement les mêmes. On extrude le copolymère fondu de méthacrylate de méthyle ainsi préparé en opérant comme dans l'exemple 6, en obtenant un filament ayant un diamètre de 0,6 mm. On étire le filament à 1,5 fois sa longueur d'origine et, en utilisant l'appareil de revêtement illustré par la figure 7, on le revêt d'une solution  
15 à 40 % dans l'acétate d'éthyle d'un copolymère fluoré semblable à celui utilisé dans l'exemple 5. Le filament composite ainsi préparé a un diamètre de 0,5 mm. L'épaisseur de la gaine est d'environ 12 µ. Le filament composite présente un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $2,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

20 Exemple 8.-

En reprenant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on prépare un copolymère fondu de méthacrylate de méthyle en utilisant une alimentation monomère constituée essentiellement de 93,8 parties de méthacrylate de méthyle, 6,2 parties d'acrylate d'éthyle, 0,32 partie  
25 de méthyl-2 propanethiol-2 et 0,002 partie de peroxyde de di-tert-butyle, les autres conditions demeurant pratiquement les mêmes. On extrude le copolymère fondu de méthacrylate de méthyle ainsi préparé à 225°C en un filament ayant un diamètre de 1,3 mm, en opérant comme décrit dans l'exemple 7. On étire le filament à 1,8 fois sa longueur d'origine et  
30 on le revêt d'une solution d'un polymère fluoré, en opérant comme décrit dans l'exemple 7. Le filament composite ainsi préparé a un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $2,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent  
35 d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

## RE V E N D I C A T I O N S

1. Filament composite de type gaine-âme, possédant une transmission améliorée de la lumière, dont l'âme est constituée d'un polymère de méthacrylate de méthyle renfermant au moins 80 % en poids de motifs dérivant du méthacrylate de méthyle et la gaine est constituée d'un polymère fluoré renfermant au moins 30 % en poids de fluor et ayant un indice de réfraction d'au plus 1,42, caractérisé en ce qu'on prépare le polymère de méthacrylate de méthyle par polymérisation continue en masse, à une température relativement élevée, puis élimination des constituants volatils, en introduisant en continu dans une zone de polymérisation une alimentation monomère renfermant 0,01 à 1,0 mole % d'un thiol et un amorceur radicalaire, à une concentration telle que A, qui est la concentration de l'amorceur radicalaire dans l'alimentation monomère exprimée par le nombre de moles de l'amorceur présentes dans 100 g d'alimentation monomère, et B, qui est la demi-vie en heures de l'amorceur radicalaire à la température de polymérisation, satisfassent aux relations suivantes :

$$10 \geq A^{\frac{1}{2}} \times B^{-\frac{1}{2}} \times 10^3$$

$$3 \geq A \times B \times 10^5 \quad \text{et}$$

$$2,9 \geq A^{-1}(B + 10,3) \times 10^{-6}$$

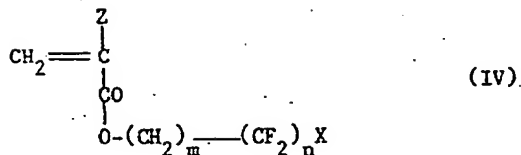
- en agitant soigneusement le mélange réactionnel dans la zone de polymérisation, en le maintenant à une température supérieure à 130°C et inférieure à 160°C, en maintenant la teneur en polymère  $\phi$  (en % pondéral) du mélange réactionnel à une valeur pratiquement constante et en satisfaisant à la relation suivante :

$$50 < \phi < 70 \exp(0,0121T - 1,81)$$

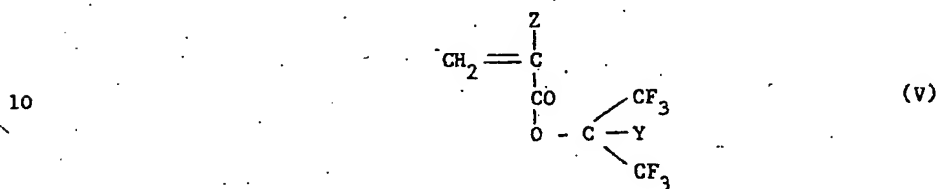
- où T représente la température de polymérisation en °C, en réalisant ainsi la polymérisation, en prélevant en continu le mélange réactionnel de la zone de polymérisation, et finalement en éliminant en continu les constituants

volatils qui sont essentiellement composés des monomères n'ayant pas réagi.

2. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il possède un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  à  $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .
3. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il possède un coefficient d'absorption de la lumière (k) de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  à  $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .
4. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient le mélange réactionnel à une température supérieure à  $140^\circ\text{C}$  et inférieure à  $160^\circ\text{C}$ .
5. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylate de méthyle est constitué essentiellement de 80 à 100 % en poids de motifs dérivant du méthacrylate de méthyle et de 0 à 20 % en poids de motifs dérivant d'au moins un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle renfermant 1 à 18 atomes de carbone dans le radical alkyle, et les méthacrylates d'alkyle renfermant 2 à 18 atomes de carbone dans le radical alkyle.
6. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylate de méthyle est constitué essentiellement de 80 à 100 % en poids de motifs dérivant du méthacrylate de méthyle et de 0 à 20 % en poids de motifs dérivant d'au moins un acrylate d'alkyle choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle.
7. Filament composite de type gaine-âme, selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylate de méthyle est constitué essentiellement de 85 à 100 % en poids de motifs dérivant du méthacrylate de méthyle et de 0 à 15 % en poids de motifs dérivant d'au moins un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle renfermant 1 à 18 atomes de carbone dans le radical alkyle et les méthacrylates d'alkyle renfermant 2 à 18 atomes de carbone dans le radical alkyle.
8. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alimentation monomère est introduite en continu dans la zone de polymérisation d'un réacteur unique.
9. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré est un homopolymère ou un copolymère d'un ou plusieurs monomères choisis parmi le fluorure de vinylidène, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoroéthylène et les esters fluorés d'acide acrylique et méthacrylique de formule :

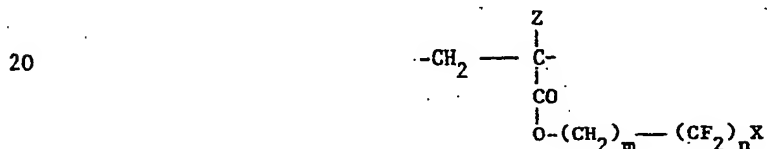


- 5 où X représente un atome d'hydrogène ou un radical fluoro ou chloro, m est un nombre entier de 1 à 5, n est un nombre entier de 1 à 10 et Z représente un radical méthyle ou un atome d'hydrogène, ou de formule :



où Y représente un radical trifluorométhyle ou un atome d'hydrogène et Z a la même définition que précédemment.

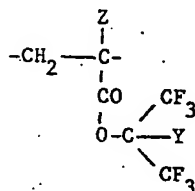
- 15 10. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré est un polymère d'un ester fluoré d'acide acrylique ou méthacrylique, comportant des motifs de formule :



- 25 où X représente un atome d'hydrogène ou un radical fluoro, ou chloro, m est un nombre entier de 1 à 5, n est un nombre entier de 1 à 10 et Z représente un radical méthyle ou un atome d'hydrogène.

11. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré est un poly(méthacrylate de trifluoro-2,2,2 éthyle) ou un copolymère constitué essentiellement de motifs dérivant du méthacrylate de trifluoro-2,2,2 éthyle et de motifs dérivant d'au moins un monomère choisi parmi le méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle et du méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle.

12. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré est un polymère d'un ester fluoré d'acide acrylique ou méthacrylique ayant des motifs de formule :



10 où Y représente un radical trifluorométhyle ou un atome d'hydrogène et Z représente un radical méthyle ou un atome d'hydrogène.

13. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré est un poly(méthacrylate d'hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propyle) ou un copolymère constitué essentiellement de motifs dérivant du méthacrylate d'hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propyle et de motifs dérivant d'au moins un monomère choisi parmi le méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle et le méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle.

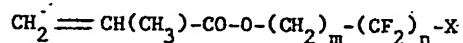
14. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré est un poly(méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle) ou un copolymère constitué essentiellement de motifs dérivant du méthacrylate d'hexafluoro-2,2,3,4,4,4 butyle et de motifs dérivant du méthacrylate d'octafluoro-2,2,3,3,4,4,5,5 pentyle.

15. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère fluoré est un copolymère constitué essentiellement de 60 à 80 moles % de motifs dérivant du fluorure de vinylidène et de 20 à 40 moles % de motifs dérivant du tétrafluoroéthylène.

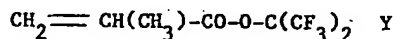
16. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare l'âme du filament en introduisant en continu le polymère de méthacrylate de méthyle quittant le stade d'élimination des matières volatiles sous forme d'un cordon, directement dans l'appareil de filage pour extruder à l'état fondu le polymère de méthacrylate de méthyle.

17. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on le prépare en extrudant à l'état fondu le polymère de méthacrylate de méthyle, sous forme d'une âme entourée de façon concentrique d'une gaine du polymère fluoré.

18. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on étire le filament composite extrudé à 1,3 à 2,5 fois sa longueur d'origine.
19. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on l'a préparé par extrusion à l'état fondu du polymère de méthacrylate de méthyle en un filament et en revêtant le filament extrudé d'une solution du polymère fluoré.
20. Filament composite de type gaine-âme selon la revendication 19, caractérisé en ce que le filament de polymère de méthacrylate de méthyle extrudé est revêtu d'une solution d'un polymère d'un ester fluoré d'acide méthacrylique, de formule :



ou



- 15 où X représente un atome d'hydrogène ou un radical fluoro ou chloro, Y représente un radical méthyle ou un atome d'hydrogène, m est un nombre entier de 1 à 5 et n est un nombre entier de 1 à 10, dissous dans le trifluoro-1,1,2 trichloro-1,2,2 éthane ou l'acétate d'éthyle, ou d'une solution d'un copolymère constitué essentiellement de 60 à 80 moles %
- 20 de motifs dérivant du fluorure de vinylidène et de 20 à 40 moles % de motifs dérivant du tétrafluoroéthylène dissous dans l'acétate d'éthyle.

Fig. 1

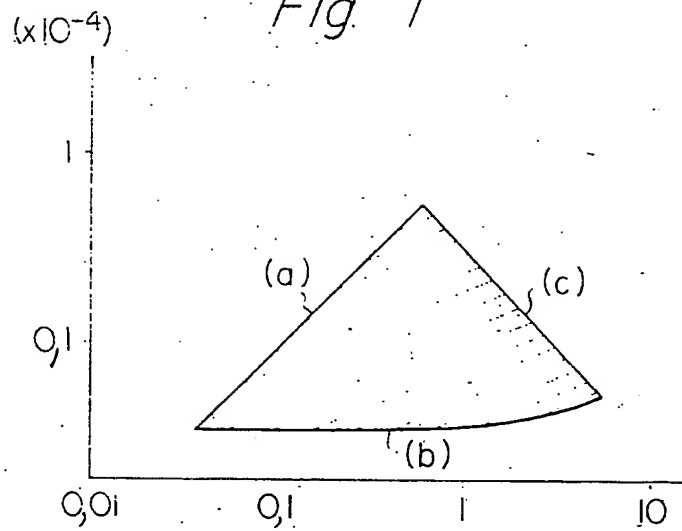


Fig. 2

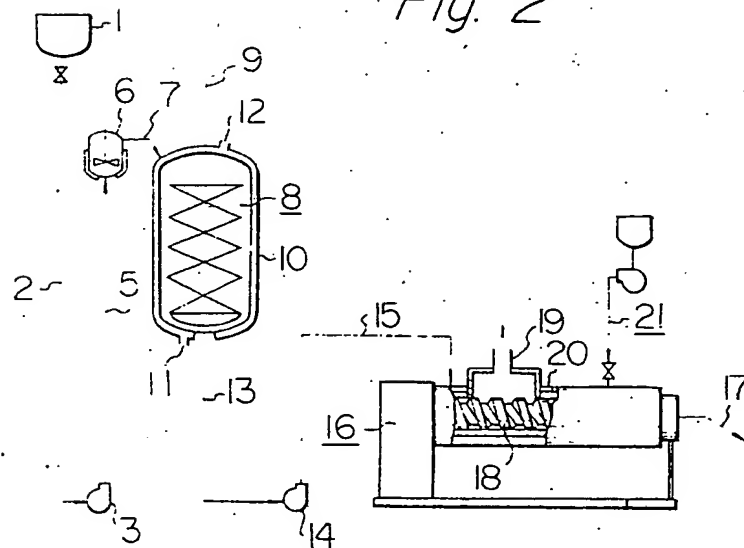


Fig. 3

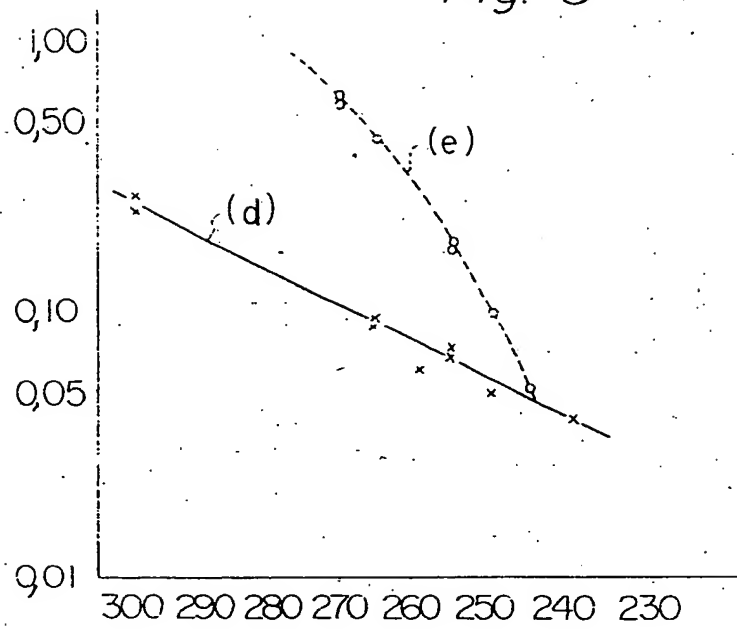
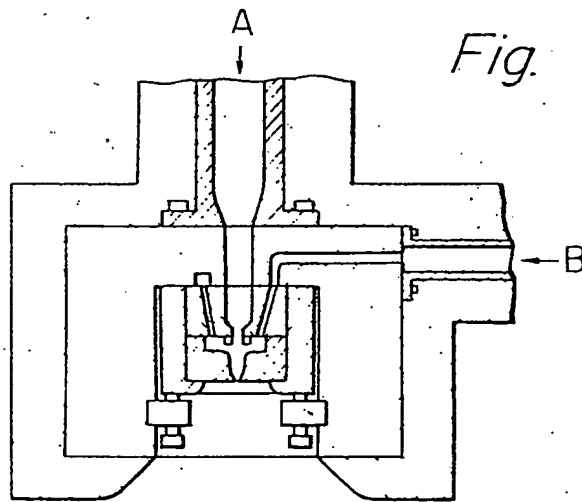
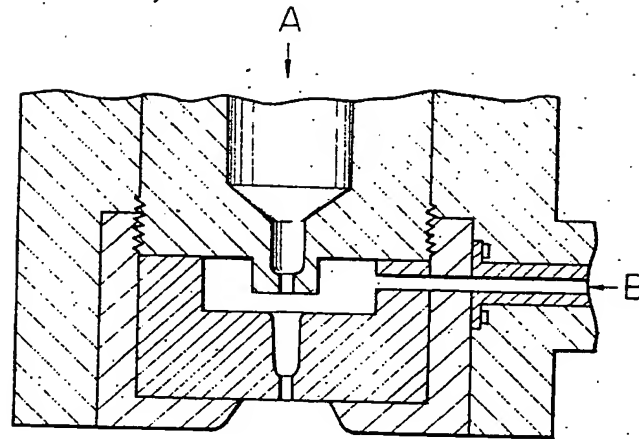
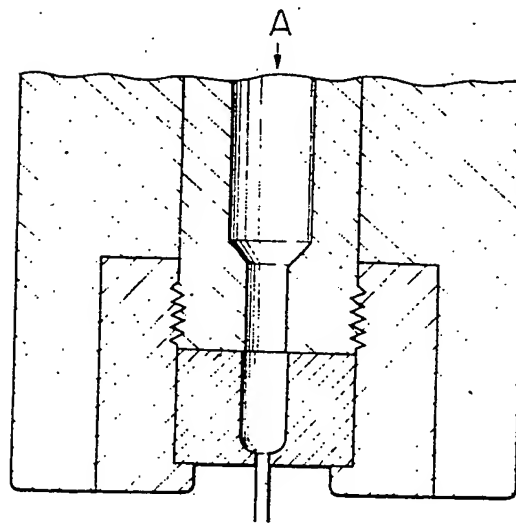
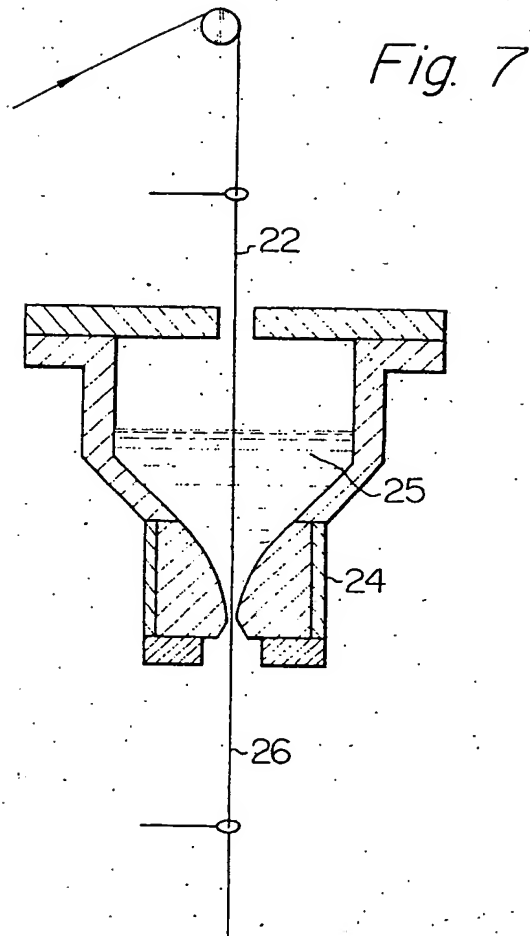


Fig. 4

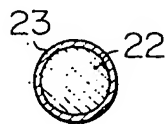




*Fig. 5**Fig. 6*



*Fig. 8a*



*Fig. 8b*

